Über einige

organische Fluorverbindungen.

Inaugural-Dissertation

der Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Rudolf Nolte

aus

Hannover.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Rostock.
Carl Hinstorffs Buchdruckerei.
1897.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Dem Andenken meiner Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0058

Einleitung.

Während Verbindungen des Chlors, des Broms und des Jods in der organischen Chemie in grosser Anzahl bekannt sind, ist die Kenntnis der organischen Fluorverbindungen nicht in dem Masse vorgeschritten, wie es der mächtigen Entwickelung des organischen Teiles unserer Wissenschaft in den letzten Jahrzehnten entspricht.

Die durch die stark entwickelte elektronegative Natur der Halogene bedingte eminente Reaktionsfähigkeit hat die Halogene zu äusserst wichtigen Mitteln gemacht, organische Körper zu charakterisieren. Die Zahl der Halogenderivate in der organischen Chemie ist sehr gross und vergrössert sich noch mit jedem Tage.

In Verbindung mit den Abkömmlingen der aromatischen Reihe besonders, zeichnen sich die Halogenderivate durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus und sind somit in einer für die Analyse und für

die Beurteilung ihrer Eigenschaften sehr ansprechenden Form darzustellen.

Es lag in der Natur der Sache, dass die Darstellung der Chlor-, Brom- und Jodderivate einen grösseren Umfang annehmen würde, als die der Abkömmlinge des Fluors in der organischen Chemie.

Vor allen Dingen trat hier beim Fluor die Eigenschaft hindernd entgegen, die bei den übrigen gerade die Reaktionsfähigkeit so sehr befördert hatte, nämlich der starke elektronegative Charakter der Halogene.

War es doch gerade die grosse Verwandtschaft des Fluors zu dem elektropositiven Wasserstoff, welche alle Versuche, das Fluor zu isolieren, lange Zeit scheitern liess. Moissan gelang es erst vor nunmehr elf Jahren, das Fluor durch Elektrolyse wasserfreier, sehr stark abgekühlter Flusssäure als schwach gelblich grün gefärbtes Gas zu erhalten.

Die ersten Versuche, Fluor in die organische Chemie einzuführen, stammen aus dem Jahre 1877. Lenz[1] veröffentlichte damals eine kurze Notiz, in der er erwähnte, dass er die Fluorbenzolsulfosäure aus der Diazoverbindung der Sulfanilsäure dargestellt habe. Er stellt etwas später auch Salze der Säure, das Chlorid und das Amid dar[2].

Lange Zeit war diese Angabe von Lenz die einzige, welche über Fluor in organischen Verbindungen vorlag.

---

[1]) Ber. 10, 1137.
[2]) Ber, 12, 580.

Die ersten, die ausführliche Arbeiten auf diesem Gebiete lieferten, waren zwei italienische Chemiker, Paterno und Oliveri.[1] Sie bereiteten Ortho-, Meta- und Parafluorbenzoësäuren durch Zersetzung von Diazobenzoësäure mit Fluorwasserstoffsäure und gelangten auf ähnliche Weise zu Fluortoluylsäure und Fluoranissäure.

Fluorierte Kohlenwasserstoffe auf entsprechende Wege, also durch Zersetzung von Salzen der Diazoverbindungen mit Fluorwasserstoffsäure darzustellen, gelang ihnen trotz mannigfacher Versuche nicht. Dagegen gelangten sie zur Darstellung von Fluorbenzol und von Fluortoluol auf einem Umwege, indem sie nämlich Diazobenzoësulfosäure durch Erhitzen mit Fluorwasserstoff in geschlossenen Röhren zerlegten.

Die vorher veröffentlichten Ansichten zweier deutscher Forscher Schmitt und Gehren[2] erwiesen sich durch die Arbeiten von Paterno und Oliveri als unrichtig.[3]

Die von seinen Landsleuten gewonnene Fluorbenzoësäure benutzt Copolla[4] zu physiologischen Versuchen. Er liess sie durch den tierischen Organismus hindurchwandern und fand nach einiger Zeit im ausgeschiedenen Harn, dass die Fluorbenzoësäure in die Fluorhippursäure übergegangen war.

---

[1]) Gazz. chim. 12. 85. 13. 533.
[2]) Journ. f. prakt. Chemie 1. 394.
[3]) Ber. 14. 1203.
[4]) Gazz. chim. 13. 521.

Landolph[1] stellte Fluorborsäureäthylen dar und gab auch eine Methode zur direkten Bestimmung des Fluors in seinem erhaltenen Körper an.[2]

Peter Griess[3] veröffentlichte 1885 eine Arbeit über Fluor in organischen Verbindungen. Nachdem er erwähnt hat, dass er schon 1861 vorgeschlagen hat, Chlor-, Brom- uud Fluorbenzoësäure nach einer Methode darzustellen, die auf der Umsetzung beruht, welche die Diazo-Amidobenzoësäuren beim Erhitzen mit Chlor-Brom- und Fluorwasserstoffsäure erleiden, giebt er eine neue Darstellungsweise an.

Er führt an, dass man obige substituierte Benzoësäuren aus dem schwefelsauren Salze der Diazobenzoësäure weit vorteilhafter erhält, da sich diese beim Kochen mit den genannten Halogenwasserstoffsäuren gerade auf und ohne Bildung von Nebenprodukten nach folgender Gleichung umsetzen:

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\N=NSHO_4\end{cases} + HFl =$$

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\Fl\end{cases} + N_2 + H_2SO_4.$$

Wenn man auf ein Teil schwefelsaurer Diazobenzoësäure drei bis fünf Teile der betreffenden Halogenwasserstoffsäure anwendet, so soll man einen Krystallbrei erhalten, der aus nahezu ganz reiner Chlor-, Brom- oder Fluorbenzoësäure besteht.

---

[1]) Ber. 12. 1583.
[2]) Ber. 12. 1586.
[3]) Ber. 18. 960.

Bahnbrechend in Bezug auf die Einführung von Fluor in organische Radikale wurden jedoch erst die Untersuchungen von Wallach. Im Verein mit Hensler[1] stellte er umfangreiche Versuche an[2].

Er versuchte, ob die Diazoamidoverbindungen mit Fettresten, welche um so vieles leichter und bequemer als die gewöhnlichen Salze der Diazoverbindungen wasserfrei zu erhalten sind, sich mit Fluorwasserstoffsäuren in derselbeu glatten Weise umsetzen würden, wie mit den anderen Halogenwasserstoffsäuren.

Aus Diazobenzolchlorid bereitete Wallach durch Vermischen seiner wässrigen Lösung mit wässriger Piperidinlösung das Benzoldiazopiperidid und übergoss diesen Körper mit Fluorwasserstoffsäure.

Nach der Gleichung:

$$C_6H_5N = N—NC_5H_{10} + HFl =$$
$$C_6H_5Fl + C_5H_{10}.NH + N_2$$

erhielt er glatt das Fluorbenzol.

Auch ein Versuch, Fluorbenzol durch Erwärmen wässriger Diazosalzlösung mit Fluorwasserstoffsäure zu gewinnen, gelang, gab jedoch nur sehr geringe Ausbeute.

Auf entsprechendem Wege stellte Wallach eine ganze Reihe Körper dar, z. B. p-Fluortoluol, Fluornitrobenzol, Fluoranilin, p-Fluorchlorbenzol, p-Fluorbrombenzol, p-Fluorphenol u. s. w.

---

[1]) Ann. 235, 255.
[2]) Ann. 243, 219.

Auf Grund seiner zahlreichen Untersuchungen kam Wallach zu folgenden Schlüssen:

1. Die Diazoamidoverbindungen geben beim Zusammenbringen mit wässriger Fluorwasserstoffsäure so reichlich Fluorverbindungen, dass es ein Leichtes ist, sich auf diesem Wege z. B. die fluorierten Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe zu verschaffen. Einem systematischen Studium des Verhaltens der organischen Fluoride, das so manchen interessanten Aufschluss über die Natur des Elementes Fluor verspricht, steht demnach nichts mehr im Wege.

2. Dass diese Reaktion, wenn sie gut gelingen soll, die Anwendung eines wenigstens annähernd reinen Ausgangsmaterials zur unbedingten Voraussetzung hat.

Piperidide, bei deren Darstellung nicht mit genügender Sorgfalt verfahren wird, oder welche sich nach der Darstellung oberflächlich zersetzt haben, geben bei der Umsetzung gar keine, oder sehr geringe Ausbeuten, während bei Verwendung derselben Substanz in reinem Zustande sehr gute Resultate erzielt wurden.

3. Dass die Verwendung von Diazopiperiden (oder entsprechender Diazoamidoverbindungen) für die Überführung von Amidoverbindungen in Fluor- (und unter Umständen auch in Jod-)substitutionsprodukte in vielen Fällen durchaus zu empfehlen ist, dass man hingegen, um die entsprechenden Chlor- und Bromsubstitutionsprodukte

darzustellen, dieses Umweges nicht bedarf, da für die Gewinnung dieser die Sandmeyersche[1] Methode fast ausnahmslos vorzügliche Dienste leistet.

Die späteren Arbeiten über Fluor in der organischen Chemie bewegen sich wohl fast sämtlich in der von Wallach eingeschlagenen Richtung.

A. Thöl[2] stellte 1892 nach der Wallach'schen Methode Fluormetaxylol und Fluormesitylen dar. In demselben Jahre gelangte Ahrens[3] zum Fluornitroxylol, er erhielt jedoch eine so winzige Ausbeute, dass sie nicht einmal zur Siedepunktsbestimmung reichte. Im Verein mit seinem Schüler A. Müller[4] wandte sich Töhl zur Darstellung von Fluorpseudocumol. Dieser Körper wurde genauer durch seine Derivate charakterisiert.

Auf Veranlassung von Herrn Professor A. Töhl unternahm es nun Verfasser einige Lücken in Bezug auf organische Fluorverbindungen auszufüllen.

Fluorphenol nämlich und Fluormesitylen waren beide schon dargestellt, jedoch hatten beide Autoren (Wallach bezw. Töhl) wegen zu geringer Ausbeute nur die Produkte analysiert und eine Siedepunktsbestimmung ausgeführt.

Meine Absicht war es, die Untersuchung dieser

---

[1]) Ber. 14, 1633.
[2]) Ber. 25, 1521,
[3]) Ann. 271, 11.
[4]) Ber. 26, 1105.

beiden Körper fortzusetzen. Im Laufe der Arbeit kam auch noch das Fluorphenetol hinzu.

Der Gang der Arbeit zerfällt in drei Teile:

1. Darstellung von Fluormesitylen, Fluorphenetol und Fluorphenol.
2. Einführung von Chlor und Brom in die fluorierten Verbindungen.
3. Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf die unter [1] und [2] erhaltenen Produkte.

Endlich wurden noch Untersuchungen darüber angestellt, was bei dem Schmelzen des fluormesitylensulfosauren Natrium mit Kali entstände.

Ich erwartete, dass sich dabei Fluormesitol bilden würde, entsprechend den Umsetzungsgleichungen:

$$C_6H(CH_3)_3FlSO_3Na + 2KOH =$$
$$C_6H(CH_3)_3FlONa + K_2SO_3 + H_2O$$

und ferner;

$$C_6H(CH_3)_3FlONa + HCl = C_6H(CH_3)_3FlOH + NaCl.$$

Eventuell hielt ich es auch für möglich, dass die Sulfogruppe nicht durch die Hydroxylgruppe, sondern glatt durch Wasserstoff ersetzt werden würde, wie es gerade bei Abkömmlingen des Mesitylens schon beobachtet worden ist.

Diese Untersuchungen führten jedoch, wie im speciellen Teile dieser Arbeit ausgeführt ist, zu einem anderen Ergebnis.

Specieller Teil.

Darstellung des Fluormesitylens.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Fluormesitylens diente das Mesidin (Amidomesitylen $C_6H_2(CH_3)_3NH_2$). Durch die Liebenswürdigkeit von A. Töhl erhielt ich etwas Mesidin. Seinerzeit hatten es die Höchster Farbwerke in zuvorkommendster Weise A. Töhl zur Verfügung gestellt. Da weder die Höchster Farbwerke noch andere Fabriken, an die ich mich wandte, Mesidin darstellten, so musste ich mich mit dem wenigen Material (ca. 120 gr) begnügen, was A. Töhl noch in Händen hatte, und mir geben konnte.

Es zeigte den Siedepunkt von 232—233° und war eine wasserklare Flüssigkeit, die sich an der Luft kirschrot bis braun färbte.

Zur Überführung des Amidomesitylens in das Fluormesitylen wurde die von Wallach und Heusler[1]) angegebene Methode benutzt. Demnach wurde das in das salzsaure Salz übergeführte Mesidin diazotiert und durch Eintragen in Piperidin in Mesidindiazopiperidid verwandelt, das, wie unten beschrieben, endlich in das Fluormesitylen übergeführt wurde.

---

[1]) Ann. 235, 255.

Die äquimolekulare Menge Mesidin wurde vorsichtig unter Wasser-Kühlung und fortwährendem Schütteln mit Salzsäure versetzt. Das Salz bildete sich sofort als gelbgrauer Krystallbrei. Der Bres wurde in einer Porzellan-Schale fein zerrieben und unter Eiskühlung durch die berechnete Menge Natriumnitrit diazotiert. Nach dem Eintragen die Reaktionsgemisches in die äquimolekularen Mengen Kalilauge und Piperidin schied sich das Mesidindiazopiperidid aus.

Die Umsetzungen verliefen nach den Gleichungen:

$$(CH_3)_3C_6H_2NH_2 + HCl + NOOH =$$
$$(CH_3)_3C_6H_2N = NCl + 2H_2O$$

und ferner:

$$(CH_3)_3C_6H_2N = N - NC_5H_{10} + KCl + H_2O.$$

Das Mesidindiazopiperidid ist ein fester Körper, der kandisartige Struktur besitzt und bei 222° schmilzt. Es löst sich leicht in Äther, schwerer in Alkohol, in Wasser ist es sehr schwer löslich.

Durch Behandeln des Mesidindiazopiperidids mit starker Fluorwasserstoffsäure bildet sich Fluormesitylen nach der Gleichung:

$$(CH_3)_3C_6H_2N = N - NC_5H_{10} + HFl =$$
$$(CH_3)_3C_6H_2Fl + NHC_5H_{10} + N_2.$$

Zur Darstellung des Fluormesitylens, d. h. zum Fluorieren diente mir folgender Apparat.

Ein möglichst dickwandiger Rundkolben wurde mit einem Liebigschen Rückflusskühler verbunden, in das obere Ende des Kühlers wurde ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr hineingesetzt, dessen

längerer Schenkel in eine einseitig geschlossene Glasröhre von ca. 1,5 cm Querschnitt und 50 cm Höhe tauchte. Diese Glasröhre war etwa zu einem Zehntel mit Quecksilber und zu acht Zehntel mit Wasser gefüllt. Die rechtwinklige Glasröhre tauchte bis auf den Boden des mit Quecksilber und Wasser gefüllten Kondensationsgefässes. Die einzelnen Teile des Apparates waren luftdicht mit einander verbunden.

Durch diese Einrichtung wurde einmal ein grösserer Druck im Reaktionsgefässe und dadurch eine energische Einwirkung der Reagentien auf einander erzielt, andererseits auch verhütet, dass der sich reichlich entwickelnde Stickstoff das gebildete Fluormesitylen mit sich riss.

Ich liess zuerst die Fluorwasserstoffsäure in einem dickwandigen Glaskolben auf das Mesidindiazopiperidid einwirken, wie es auch Wallach a. a. O.[1] angiebt. Bald machte ich jedoch zu meinem Schaden die Erfahrung, dass selbst der dickwandigste Kolben manchmal schon bei der ersten Benutzung in dem Masse von der überschüssigen Fluorwasserstoffsäure angegriffen wurde, dass es bei dem hohen Druck, welcher durch die Höhe der Quecksilber- und Wassersäule im Kondensationsgefässe bedingt war, zerplatzte.

Ich liess daher einen kupfernen Kolben von der Form eines umgekehrten Kegelstumpfes anfertigen. Der Kolben hatte eine Wandstärke von

[1] Ann. 235. 255.

4 mm und war ohne Lötstellen. Mit diesem Kolben wurden gute Erfahrungen gemacht, da das Kupfer von der Fluorwasserstoffsäure sehr wenig angegriffen wurde.

Die Reaktion wurde unter dem Abzuge mit kleinen Mengen des Mesidindiazopiperidids ausgeführt; sie erfolgt sehr stürmisch und anhaltend, der Stickstoff entwickelte sich so stark und in solchen Mengen, dass er trotz des grossen Weges, den er unter starkem Druck zurücklegen musste, immer noch winzige Mengen des Fluormesitylens mit sich riss.

Wenn die Reaktion beendet war, was man an dem Fehlen der Stickstoffblasen bemerken konnte, so wurde zur Sicherheit noch etwas erwärmt und nach erfolgter Abkühlung der Inhalt des Kolbens in ein mit Wasser gefülltes Sammelgefäss gebracht.

Nachdem auf diese Weise eine grössere Menge des Mesidindiazopiperidids verarbeitet war, wurde der Inhalt des Sammelgefässes in einen dickwandigen Rundkolben gespült und das Fluormesitylen mit Wasserdampf übergetrieben.

Der Glaskolben, der als Retorte diente, zeigte sich jedoch ebenfalls den Angriffen der überschüssigen Fluorwasserstoffsäure nicht gewachsen. Es musste ziemlich energisch mit Wasserdampf destilliert werden, da Fluorphenol (s. unten) z. B. besonders schwer überging. Infolge dessen platzte auch hier leicht der Kolben. Nachdem vielfache Versuche, diesem Übelstande durch starke Verdünnung des

Kolbeninhaltes abzuhelfen, fehlgeschlagen waren, wurde daran gedacht, einen kupfernen Kolben anfertigen zu lassen. Aber abgesehen von der Kostspieligkeit des Kolbens war die Schwierigkeit, ihn ohne Lötstelle anzufertigen, zu gross, als dass dieses Vorhaben zur Ausführung gebracht werden konnte.

Endlich benutzte ich einen Krug von gewöhnlichem glasierten Thon, der eine Wandstärke von ca. 1,5 cm besass. Dieser Destillationskolben leistet vorzügliche Dienste: als ich ihn nach sechsmaligem Gebrauch absichtlich zerschlug, um festzustellen, ob und in welcher Weise er von der Fluorwasserstoffsäure angegriffen sei, konnte kaum eine Einwirkung der Säure bemerkt werden.

Das Rohr, welches den Wasserdampf zuleitete, wurde aus Kupfer angefertigt.

Das Fluormesitylen, welches übergetrieben wurde, war ein durch Verunreinigung gelb gefärbtes Öl. Es wurde im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert, das mitbleibende Öl mit Natronlauge geschüttelt, getrocknet und fraktioniert. Bei 172—173° ging Fluormesitylen als farbloses Öl über. Bei 15° hat es das spez. Gewicht 0,951.

Analyse:

0,209 gr Substanz mit Kupferoxyd und Bleichromat verbrannt gaben 0,6 gr CO_2, entsprechend

78,29 % C und 0,15608 gr H_2O, entsprechend 8,3 % H.

Auf $C_6H_2(CH_3)_3Fl$ berechnet:

78,26 % C.

7,97 „ H.

Darstellung des Fluorphenetols.

Als Ausgangsmaterial diente mir das im Handel käufliche p-Phenetidin.

Das aus der Fabrik von König & Comp. in Leipzig-Plagwitz bezogene Präparat zeigte den Siedepunkt 241—242° und war in reinem Zustande farblos.

Analog der Verarbeitung des Mesidins zu Fluormesitylen zerfiel auch hier die Arbeit in folgender Weise.

Das Phenetidin wurde durch Salzsäure in das salzsaure Salz übergeführt, das nach sorgfältiger Diazotierung durch Eintragen in Kalilauge und Piperidin in das Phenetidindiazopiperidid übergeführt wurde, nach den Umsetzungsgleichungen:

$$C_6H_4OC_2H_5NH_2 + HCl + NOOH =$$
$$C_6H_4OC_2H_5N = NCl + 2H_2O$$

und ferner:

$$C_6H_4OC_2H_5N = NCl + C_5H_{11}N + KOH =$$
$$C_6H_4OC_2H_5N = N—NC_5H_{10} + KCl + H_2O.$$

Das Phenetoldiazopiperidid bildet braunrote, schlecht ausgebildete Krystalle, die leicht verharzen

und bei 50—51° schmelzen. Es ist in Äther leicht löslich, schwerer in Alkohol.

Anfangs ging ich, wie erwähnt, von p-Phenetidin aus, später stellten mir die Farbwerke von Fr. Bayer & Comp. zu Elberfeld salzsaures p-Phenetidin in zuvorkommendster Weise zur Verfügung. Ich statte ihnen für die reichliche Menge des sehr schön ausgebildeten Präparates auch hier meinen Dank ab.

Das Phenetoldiazopiperidid wurde analog dem Mesidindiazopiperidid fluoriert, mit Wasserdampf übergetrieben, getrocknet und fraktioniert. Die Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure auf das Phenetoldiazopiperidid war nicht so energisch, wie bei dem Mesidindiazopiperidid; sie dauerte aber länger an.

Das Fluorphenetol ist ein farbloses Öl, vom Siedepunkte 173°; das specifische Gewicht beträgt bei 15° 0,9673.

Analyse:

0,1597 gr Substanz gaben mit Kupferoxyd und Bleichromat verbrannt

0,40045 gr CO_2, entsprechend 68,39% C und
0,0914 gr H_2O, entsprechend 6,36% H.

Berechnet auf
$C_6H_4OC_2H_5Fl$:
68,57% C.
6,43% H.

Darstellung des Fluorphenols.

Zur Darstellung der Fluorverbindung des Phenols führten mich zwei Wege.

Einmal wurde von p-Amidophenol ausgegangen, $C_6H_4OHNH_2$, ein andermal vom eben dargestellten Fluorphenetol. Das aus der Fabrik von König & Co. in Leipzig bezogene p-Amidophenol zeigte den richtigen Schmelzpunkt 183°.

Es wurde zunächst, analog dem Vorgange beim Amidomesitylen und Phenetidin in das salzsaure Salz übergeführt und hieraus das Diazopiperidid dargestellt.

Das Phenoldiazopiperidid bildet ein hellbraunes Pulver, unter dem Mikroskop zeigen sich bei schwacher Vergrösserung kleine eckige Plättchen. Der Schmelzpunkt des Phenoldiazopiperidid liegt bei 74°.

Das Phenoldiazopiperidid wurde auf die oben beschriebene Weise fluoriert und schliesslich mit Wasserdampf übergetrieben. Es ging ein durch Verunreinigungen gelb gefärbtes Öl über, welches mit Äther ausgeschüttelt wurde. Nachdem der Äther abdestilliert war, blieb ein braun gefärbtes Öl zurück, welches getrocknet, gereinigt und fraktioniert wurde. Eine Siedepunkts-Bestimmung ergab 184°. Das reine Fluorphenol ist eine farblose Flüssigkeit.

Da diese Methode, das Fluorphenol aus dem p-Amidophenol zu gewinnen, sehr schlechte Ausbeute giebt, so wurde der zweite Weg, um Fluorphenol zu erhalten, beschritten.

Zu dem Zwecke wird Fluorphenetol mit rauchender Salzsäure im Rohr erhitzt, wodurch

die Äthylgruppe abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt wird nach der Gleichung:

$$C_6H_4FlOC_2H_5 + HCl = C_6H_4FlOH + C_2H_5Cl.$$

Das Fluorphenetol wurde also im zweiseitig geschlossenen Rohr mindestens 6 Stunden lang auf 180° erhitzt.

Wird nicht lange genug erhitzt, so finden wir im Rohr ein Gemisch von Fluorphenetol und Fluorphenol. Da beide Öle nur einen Siedepunkts-Unterschied von 11° haben, so lassen sie sich durch fraktionierte Destillation nicht trennen. Es ist nun nicht ratsam, die Temperatur beim Erhitzen zu hoch zu treiben, da mir zweimal beim Erhitzen auf 220° und 230° das Rohr platzte. Nur längeres Erhitzen auf 180° führt zum Ziele.

Nach dem Öffnen der Röhre, in der ein starker Druck war, wurde das gebildete Fluorphenol mit Äther aufgenommen, im Scheidetrichter von der Salzsäure getrennt, der Äther abdestilliert und das resultierende, dunkel gefärbte Öl getrocknet, gereinigt und fraktioniert. Bei 184° ging das Fluorphenol als ein farbloses, charakteristisch nach Phenol riechendes Öl über. Bei — 22° erstarrt das Fluorphenol in sehr langen farblosen Nadeln, an der Luft bräunt es sich etwas.

Bei 15° hat Fluorphenol das spezifische Gewicht 1,0825

Analyse:

0,1576 gr Substanz gaben mit Kupferoxyd und Bleichromat verbrannt:

0,3704 gr CO_2, entsprechend 64,1 % C und
0,0597 gr H_2O, entsprechend 4,21 % H.

Auf C_6H_4OHFl berechnet:

64,29 % C und
4,46 „ H.

Die Ausbeute an Fluorverbindungen ist in allen drei Fällen wenig ergiebig. Die relativ beste Ausbeute gaben Fluormesitylen, die schlechteste Fluorphenol.

Besonders auf folgende Punkte hat man zu achten, soll die Ausbeute eine einigermassen ergiebige werden.

Das betreffende Diazopiperidid muss möglichst frisch verwendet und in kleinen Portionen mit grossem Überschuss von Fluorwasserstoffsäure in Reaktion gebracht werden. Nachdem die Stickstoffentwickelung beim Fluorieren aufgehört hat, ist zunächst gelinde zu erwärmen, tritt dann nach einigen Minuten keine Reaktion ein, so giebt man zweckmässig noch etwas Fluorwasserstoffsäure hinzu und erwärmt von neuem. Unterbrechen sollte man die Reaktion nicht eher, als bis eine Quecksilbersäule in der Röhre emporsteigt, die in das Quecksilber des Kondensationsgefässes taucht.

Ich habe beobachtet, dass die Reaktion bei Einführung des Fluors unter, meines Erachtens nach, gleichen Bedingungen doch verschieden verlief. Bald begann die Stickstoffentwickelung sofort und dauerte längere oder auch kürzere Zeit, bald begann sie erst nach einigen Minuten. Manchmal dauerte die

Entwickelung des Stickstoffs nur 10 Minuten, ein andermal stundenlang. Somit lässt sich eine genaue Vorschrift über das Fluorieren nicht aufstellen, am sichersten verfährt man unter Anwendung obiger Kautelen, um eine einigermassen lohnende Ausbeute zu erhalten.

Nachdem es somit gelungen war, das Fluor in das Mesitylen, das Phenetol und das Phenol einzuführen, ging ich dazu über, neben Fluor andere Halogene einzuführen. Zu dem Zwecke liess ich Chlor und Brom auf die erhaltenen Fluorkohlenwasserstoffe einwirken.

Die Bromierungs- und Chlorierungsprodukte des Fluormesitylens.

Fluormesitylen wurde in Eisessig gelöst und mit Brom, welches ebenfalls in Eisessig gelöst war, versetzt. Nach mehrstündigem Stehen schieden sich kleine farblose Nädelchen aus, die aus Eisessig mehrfach umkrystallisiert wurden und bei 158° schmolzen. Durch die Analyse wurde festgestellt, dass sich ein Monofluordibrommesitylen gebildet hatte. Das Di-Bromfluormesitylen ist in Äther und Eisessig löslich, in Wasser und Alkohol löst es sich nicht.

Analyse:

0,1416 gr Substanz gaben 0,18085 gr AgBr, entsprechend 0,07696 gr Br, entsprechend 54,35 % Br.

Berechnet auf $(CH_3)_3 C_6 Br_2 Fl$:

54,05 % Br.

Di-Chlorfluormesitylen.

$(CH_3)_3C_6Cl_2Fl.$

Fluormesitylen wurde in Eisessig gelöst und ein Blättchen Jod hinzugefügt. Dann wurde trockenes Chlorgas eingeleitet.

Nach einiger Zeit wurde die Einwirkung des Chlors unterbrochen und der Eisessig der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Es krystallisierten sehr schön ausgebildete, lange, farblose Nadeln aus, die sich bündelförmig zusammengethan hatten, sie schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 136°.

Di-Chlorfluormesitylen ist in Äther und Eisessig löslich, in Wasser und Alkohol so gut wie unlöslich.

Analyse:

0,1711 gr Substanz gaben 0,2364 gr AgCl, mithin 0,05846 gr Cl, entsprechend 34,18 % Cl.

Berechnet auf $(CH_3)_3C_6Cl_2Fl$:

34,3 % Cl.

Durch Einwirkung von Brom und Chlor auf Fluormesitylen bilden sich also Disubstitutionsprodukte. Ich habe versucht, Monosubstitutionsprodukte zu erhalten, aber keinen positiven Erfolg dabei zu verzeichnen gehabt.

Die essigsaure Lösung des Fluormesitylens wurde stark verdünnt durch Kältemischung gekühlt und ein Molecül Brom hinzugefügt; trotzdem bildete sich stets wieder das Dibrommonofluormesitylen.

Unter entsprechenden Vorsichtsmassregeln, Fortlassen des Blättchen Jods als Chlorüberträger, starke Verdünnung, Einleiten des Chlors bei trübem Licht wurde Fluormesitylen zu chlorieren versucht, um zu einem Monochlormonofluormesitylen zu gelangen. Aber auch dieser Versuch fiel negativ aus, entstand ein Körper überhaupt, so war es auch ein Monofluordichlormesitylen.

Dass ein höher bromiertes oder chloriertes Fluormesitylen nicht erhalten werden konnte, lag in der Natur der Sache.

Bromfluorphenetol.

$C_6 H_2 OC_2 H_5 Br_2 Fl.$

Auf analoge Weise wie beim Bromfluormesitylen gelangte ich auch zum Bromfluorphenetol. Es können sich hier jedoch zwei Isomere bilden, welche, soweit ich es übersehen kann, unter genau gleichen Bedingungen entstehen.

Das eine Produkt krystallisiert in scharf ausgeprägten, fast zolllangen, farblosen Nadeln, die bei 37,5° schmelzen. Es ist in Eisessig leicht löslich, aus dem es auch umkrystallisiert wurde, ebenso in Äther. In Wasser und Alkohol löst es sich nicht.

Dieser Körper wurde von mir als Di-Bromfluorphenetol schlechthin bezeichnet.

Analyse:

0,2565 gr Substanz gaben 0,32525 gr AgBr, mithin 0,1384 gr Br, entsprechend 53,95 % Br.

Berechnet auf $C_6H_2OC_2H_5Br_2Fl$:

53,69 % Br.

Isobromfluorphenetol.

$C_6H_2OC_2H_5Br_2Fl$.

In den meisten Fällen schied sich bei der Einwirkung von Brom auf Fluorphenetol ein Körper aus, der in sehr schön ausgebildeten rhomboëdrischen Formen krystallisierte und bei 53° schmolz. Diesen Körper nannte ich Isodibrommonofluorphenetol. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei seinen Isomeren.

Analyse:

0,2577 gr Substanz gaben 0,3241 gr AgBr, mithin 0,13787 gr Br, entsprechend 53,5 % Br.

Berechnet auf $C_6H_2OC_2H_5Br_2Fl$:

53,69 % Br.

Die Stellung der Bromatome in den beiden Isomeren ist nicht ermittelt.

Ich möchte noch angeben, dass sich stets entweder nur der eine, oder nur der andere Körper bildet; nie fand sich ein Gemisch der beiden vor.

Di-Chlorfluorphenetol

$C_6H_2OC_2H_5Cl_2Fl$

entsteht durch Einleiten von trockenem Chlorgas in die essigsaure Lösung von Fluorphenetol.

Es bildet kurze, plattenähnliche Nadeln, die aus Eisessig umkrystallisiert wurden. Eine Schmelzpunktsbestimmung ergab 42—43°.

In Wasser und Alkohol löst sich Chlorfluorphenetol nicht, wohl aber in Eisessig und Äther.

Analyse:

0,204 gr Substanz gaben 0,2803 gr AgCl, mithin 0,0693 gr Cl, entsprechend 33,97 % Cl.

Berechnet auf $C_6H_2OC_2H_5Cl_2Fl$:
33,97 % Cl.

Di-Bromfluorphenol.

$C_6H_2OHBr_2Fl$.

Fluorphenol wurde in Eisessig gelöst und mit Brom in essigsaurer Lösung versetzt. Nach einstündigem Stehen schied sich Dibrommonofluorphenol in derben, ineinander verfilzten Nadeln aus. Sie wurden aus Eisessig umkrystallisiert und zeigten den Schmelzpunkt 81—82°. Die farblosen Nadeln lösten sich sehr leicht in Eisessig, etwas schwerer in Äther; in Alkohol und Wasser waren sie unlöslich.

Analyse:

0,153 gr Substanz gaben 0,2025 gr AgBr, mithin 0,09043 gr Br, entsprechend 59,1 % Br.

Berechnet auf $C_6H_2OHBr_2Fl$:

59,26 % Br.

Di-Chlorfluorphenol

$C_6H_2OHCl_2Fl$

entstand auf analoge Weise, wie die oben beschriebenen Chlorierungsprodukte des Fluormesitylens und des Fluorphenetols.

Der Körper krystallisiert in kleinen, farblosen Nadeln, die bei 63—64° schmelzen. In Eisessig, der auch hier zum Umkrystallisieren benutzt wurde, waren sie löslich, ebenso in Äther. In Alkohol und Wasser löst sich Chlorfluorphenol nicht.

Analyse:

0,202 gr Substanz gaben 0,318 gr AgCl, mithin 0,07867 gr Cl, entsprechend 38,95 % Cl.

Berechnet auf $C_6H_2OHCl_2Fl$:

39,23 % Cl.

Somit verhalten sich Fluormesitylen, Fluorphenetol und Fluorphenol den Halogenen gegenüber analog, wenn wir davon absehen, dass wir beim Di-Bromfluorphenetol eine Isomerie festgestellt haben. **Stets entstehen die Dihalogensubstitutionsprodukte.**

Eine niedrigere Halogenierungsstufe konnte in allen drei Fällen nicht erreicht werden. Beim Fluor-

phenetol und beim Fluorphenol wurde versucht, trihalogenierte Produkte zu erhalten, durch stärkere Einwirkung der Halogene.

Aber ebensowenig, wie die Anwendung von überschüssigem Brom und Erhitzen auf dem Wasserbade zu positiven Resultaten führte, konnte durch stunden- ja tagelanges, intensives Einleiten von Chlorgas bei hellstem Sonnenschein etwas anderes erhalten werden, als solche Produkte, in denen nur zwei, aber auch immer zwei Atome Halogen für Wasserstoff eingetreten waren.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf die erhaltenen Kohlenwasserstoffe.

Beim Einwirken von konzentrierter Schwefelsäure auf Fluormesitylen, Fluorphenetol und Fluorphenol bilden sich in allen drei Fällen Sulfonsäuren.

Beim Sulfonieren wendet man zweckmässig die konzentrierte rauchende Schwefelsäure an.

Sulfonieren des Fluormesitylens.

Das Fluormesitylen wurde tropfenweise mit konzentrierter Schwefelsäure unter gelinder Kühlung behandelt. Das anfangs oben schwimmende Öl löste sich auf und das Reaktionsgemisch färbte sich gelb. Auf Zusatz von Eisstückchen wurde die Flüssigkeit schmutzig rot, und die entstandene Sulfosäure schied

sich aus. In der Kältemischung erstarrte sie zu kleinen Nadeln, die sich sternartig zusammenlegten. Bei Zimmertemperatur schmolzen die Nadeln wieder.

Fluormesitylensulfosaures Barium.

Das Gemisch von Fluormesitylensulfosäure und überschüssiger Schwefelsäure wurde vorsichtig in einen Brei von kohlensaurem Barium eingetragen. Es wurde dann noch so viel kohlensaures Barium (ebenfalls in Form eines dünnen Breis) hinzugefügt, bis eine deutliche alkalische Reaktion eintrat, welche auch nach dem Aufkochen nicht wieder verschwand.

Die Umsetzungen gingen dann im Sinne folgender Gleichung vor sich:

$$2\,C_6H(CH_3)_3FlSO_3H + H_2SO_4 + 2\,BaCO_3 =$$
$$[(CH_3)_3C_6HFlSO_3]_2Ba + BaSO_4 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Das erwartete fluormesitylensulfosaure Barium wurde vom überschüssigen Bariumcarbonat und vom Bariumsulfat abfiltriert. Das Filtrat wurde eingedampft. Der Rückstand, welcher auf dem Filter verblieben war, wurde noch drei- bis viermal in einer Porzellanschale mit Wasser ausgekocht und jedesmal abfiltriert. Die sämtlichen Filtrate wurden nun vereinigt und durch Eindampfen eingeengt. Nachdem die mechanischen Verunreinigungen, die im Laufe der Operationen hineingekommen sein mochten, abfiltriert waren, wurde das fluormesitylen-

sulfosaure Barium in konzentrierter wässriger Lösung durch Alkohol ausgefällt. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Wasser wurde das Salz analysiert.

Es krystallisiert in mikroskopisch kleinen vierseitigen, farblosen Blättchen. Das fluormesitylensulfosaure Barium ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Der Schmelzpunkt liegt jenseits 260°.

Analyse:

0,1824 gr Substanz verloren bis auf 180° erhitzt 0,0011 gr Wasser, entsprechend 0,6 % Wasser.

Dieser geringe Wassergehalt wurde als mechanisch anhaftendes Wasser betrachtet und vernachlässigt. (Eine zweite Wasserbestimmung ergab 0,38 % Wasser.)

Bariumbestimmung:

0,204 gr Substanz gab 0,0833 gr $BaSO_4$, mithin 0,04898 gr Ba, entsprechend 24,01 % Ba.

Berechnet auf $[C_6HFl(CH_3)_3SO_3]_2Ba$:
23,99 % Ba.

Fluormesitylensulfosaures Natrium.

Fluormesitylensulfosaures Barium wurde in viel Wasser gelöst und zu der siedend heissen Lösung die äquimolekulare Menge Natriumsulfat in ebenfalls siedend wässriger Lösung hinzugefügt.

Die Reaktion verlief entsprechend der Umsetzungsgleichung:

$$[C_6H(CH_3)_3FlSO_3]_2Ba + Na_2SO_4 + 10H_2O =$$
$$2C_6H(CH_3)_3FlSO_3Na + BaSO_4 + 10H_2O.$$

Da das fluormesitylensulfosaure Natrium in Wasser löslich ist, wurde es vom Bariumsulfat abfiltriert, durch Eindampfen eingeengt, neuerdings filtriert und aus einer konzentrierten wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. Es war nach einmaliger Umkrystallisation aus Wasser analysenrein. Das Salz ist in Äther ebenfalls unlöslich, es krystallisiert in mikroskopisch kleinen, farblosen, faserigen Schuppen, deren Schmelzpunkt zu hoch liegt, als dass er bestimmt werden konnte.

Analyse:

1. Wasserbestimmung:

0,1776 gr der lufttrockenen Substanz wurde auf 180° erhitzt und verloren 0,0069 gr Wasser, entsprechend 3,89 % Wasser.

Auf $^1/_2$ Molekül Krystallwasser berechnet 3,61 % Wasser.

2. Natriumbestimmung:

0,1707 gr Substanz gaben 0,0504 gr Na_2SO_4, mithin 0,01632 gr Na, entsprechend 9,56 % Na.

Berechnet auf $C_6H(CH_3)_3FlSO_3Na$:

9,58 % Na.

Die Natriumbestimmung wurde vom wasserfreien Salze ausgeführt und die Berechnung dementsprechend auch darauf bezogen.

Das fluormesitylensulfosaure Natrium wurde mit Phosphorpentachlorid in einer Porzellanschale zusammengerieben. Es trat sofort eine Reaktion ein, und es bildete sich ein schwach gelblich gefärbtes Öl, das als **Fluormesitylensulfochlorid** angesprochen wurde.

Das Öl wurde in Äther aufgenommen und der Äther vorsichtig zum Verdunsten gebracht.

Dann wurde das Fluormesitylensulfochlorid mit überschüssigem konzentrierten Ammoniak versetzt, worauf sich sofort ein krystallinischer Körper aussehied. Es war dieses das Fluormesitylensulfamid, welches in kleinen Nadeln krystallisiert, die bei 158 bis 159° schmelzen.

Das Fluormesitylensulfamid ist leicht löslich in Äther und Eisessig, so gut wie unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

Analyse:

0,183 gr Substanz gaben bei 748 mm Druck und 12° 10,2 cc feuchten Stickstoff, entsprechend 0,01191415 gr Stickstoff, mithin 6,51 % Stickstoff.

Berechnet auf $C_6H(CH_3)_3FlSO_2NH_2$:

6,45 % Stickstoff.

Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Fluormesitylen entsteht also eine Monosulfosäure, deren Barium- und Natriumsalze wenig Krystallwasser enthalten und schlecht ausgebildete Krystalle zeigen. In Wasser ist sie löslich, unlöslich in Alkohol.

Sowohl bei der Einwirkung von gewöhnlicher

konzentrierter Schwefelsäure als auch von rauchender Schwefelsäure bildete sich diese Sulfosäure.

Durch Erhitzen des Reaktionsgemisches konnte keine Disulfosäure erhalten werden. Durch erhöhte Temperatur wurde nur ein schnelleres, glattes Auflösen des Fluormesitylens in der Säure bewirkt. Das Resultat blieb dasselbe: eine Fluormesitylenmonosulfosäure.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Fluorphenetol.

Unter analogen Bedingungen liess ich konzentrierte Schwefelsäure auf Fluorphenetol einwirken. Bei tropfenweisem, vorsichtigem Eintragen der Schwefelsäure dauerte es einige Zeit, bis sich das Öl vollständig in der Schwefelsäure aufgelöst hatte. Das Reaktionsgemisch hatte eine schöne, klare kirschrote Farbe. Auf Zusatz von kleinen Eisstückchen wurde die Flüssigkeit misfarbig: die Sulfosäure liess sich nicht abscheiden. --

Die Reaktion liess ich unter verschiedener Temperatur vor sich gehen, von starker Kühlung des Reaktionsgefässes bis zum starken Erhitzen, ohne jedoch ein anderes Produkt zu erhalten, als eine Monosulfosäure. Je höher die Temperatur war, desto leichter löste sich das Fluorphenetol in der Schwefelsäure. Mit gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure wurden dieselben Resultate erzielt, wie mit der rauchenden, nur ging dann die Sulfonierung erheblich langsamer von statten.

Das fluorphenetolsulfosaure Barium

entsteht analog dem fluormesitylensulfosauren Barium durch Versetzen des Sulfurierungsgemisches mit überschüssigem Bariumcarbonat bis zur deutlich wahrnehmbaren, alkalischen Reaktion. Das Bariumsalz der Fluorphenetolsulfosäure krystallisiert in mikroskopisch kleinen, farblosen Nädelchen. Die Nadeln lösen sich leicht in Wasser, in Alkohol und Äther sind sie unlöslich. Das Salz verliert sein Krystallwasser sehr schwer, ein zehnstündiges Erhitzen auf 220° war erforderlich, um alles Wasser zu entfernen.

Analyse:

1. Krystallwasserbestimmung:

0,3964 gr Substanz verloren bis auf 220° erhitzt 0,0069 gr Wasser, entsprechend 1,74 % Wasser.

Berechnet auf ½ Molekül Wasser:

1,54 % Wasser.

2. Bariumbestimmung:

0,127 gr Substanz gab 0,052 gr $BaSO_4$, mithin 0,030575 gr Ba, entsprechend 24,07 % Ba.

Berechnet auf $(C_6H_3OC_2H_5FlSO_3)_2Ba$:

23,83 % Ba.

Das fluorphenetolsulfosaure Natrium

entsteht durch Umsetzung des fluorphenetolsulfosäuren Bariums mit Natriumsulfat.

Man verfährt analog wie beim fluormesitylensulfosauren Natrium.

Das Natriumsalz der Fluorphenetolsäure krystallisiert in farblosen Krystallen, die unter dem Mikroskop kleine unregelmässige Schuppen zeigen. Das fluorphenetolsulfosaure Natrium enthält ein Molekül Krystallwasser, welches es nur schwer verliert.

Bezüglich der Löslichkeit gilt das vom Bariumsalz der Säure Gesagte.

Analyse:

1. Krystallwasserbestimmung:

0,22095 gr Substanz verloren bis 225° erhitzt 0,016 gr Wasser, mithin 7,25 gr Wasser.

Berechnet auf 1 Mol. H_2O:

6,92 %.

2. Natriumbestimmung:

0,204 gr Substanz gaben 0,0612 gr Na_2SO_4, mithin 0,019824 gr Na, entsprechend 9,72 % Na.

Berechnet auf $C_6H_3OC_2H_5FlSO_3Na$:

9,5 % Na.

Aus dem Natriumsalz der Fluorphenetolsulfosäure wurde durch Zusammenreiben mit Phosphorpentachlorid, das

Fluorphenetolsulfochlorid,

ein farbloses Öl, dargestellt.

Durch Eintragen dieses Öles in konzentriertes Ammoniak wurde das Fluorphenetolsulfamid gewonnen.

Es krystallisiert in schlecht ausgebildeten Nädelchen, die bei 144° schmelzen.

Die Ausbeute an Amid war eine so winzige, dass erst nach mehreren Versuchen genügend Präparat erhalten werden konnte, um den Schmelzpunkt zu bestimmen und eine Analyse zu machen.

Analyse:

Zur Stickstoffbestimmung konnte nur 0,0664 gr verwandt werden, welche bei 10^0 und 750 mm Druck 4,5 cc feuchten Stickstoff gaben, was 0,005317 gr N, also 8,01 % entspricht.

Berechnet auf $C_6H_3OC_2H_5FlSO_2NH_2$:

6,39 % N.

Auf eine Wiederholung der Analyse musste aus Mangel an Material leider verzichtet werden.

War somit festgestellt, dass sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Fluormesitylen und Fluorphenetol die Monosulfosäure bildet, so konnte dieses leider bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Fluorphenol nicht zweifellos aufgeklärt werden.

Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Fluorphenol.

Fluorphenol wurde tropfenweise mit rauchender Schwefelsäure versetzt und bis zur alkalischen Reaktion Bariumkarbonat hinzugesetzt. Das Filtrat wurde durch Verdampfen eingeengt und beim Hinzufügen von Alkohol fiel ein farbloser Körper in mikroskopisch kleinen pulverigen Flocken aus, der als fluorphenolsulfosaures Barium angesprochen wurde.

Es war jedoch nicht möglich, durch die Analyse Resultate zu erzielen, die auf ein monosulfosaures Barium des Fluorphenols stimmten.

Umstehend gebe ich in Tabellen die Resultate der Analysen an.

Es braucht wohl nicht hinzugefügt zu werden, dass ich die analysierten Substanzen aus verschiedenen

Synthesen unter veränderten Reaktionsbedingungen erhalten habe.

So wurde statt rauchender Schwefelsäure einige Male konzentrierte gewöhnliche Schwefelsäure angewendet. Bald wurde das Sulfonierungsgemisch stark gekühlt, und überhaupt bei allen Operationen möglichst niedrige Temperaturen angewendet, bald liess man bei etwas höherer Temperatur die Einwirkung vor sich gehen. Schliesslich wurden die Reagentien unter sehr hoher Temperatur zur Einwirkung auf einander gebracht.

Es wurde auch mit reinem gefälltem, auf Verunreinigungen eigens geprüftem Bariumcarbonat gearbeitet.

Die entstehenden Präparate wurden mikroskopisch mit einander verglichen, aber es konnte eine verschiedene Struktur bei den einzelnen Partikelchen nicht nachgewiesen werden.

Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen völlig denen der beschriebenen sulfosauren Salze, ebenso der Schmelzpunkt.

Analysen:

I. Krystallwasserbestimmungen.

Angewandte Substanz		Verloren gr H_2O		Also % H_2O
0,52	775	0,05	315	10,07
0,24	13	0,02	216	9,19
0,29	34	0,03	107	10,59
1,73	14	0,18	54	10,71
0,50	11	0,05	13	10,24
0,21	98	0,0	228	10,37

II. Bariumbestimmungen.

Angewandte Subst.	Gaben Ba SO_4	Also gr Ba	Also % Ba
0,15 53	0,10 32	0,06 068	39,07
0,24 68	0,16 61	0,09 7667	39,58
0,18 71	0,12 6	0,07 4088	39,59
0,27 77	0,18 69	0,10 9897	39,54
0,04 48	0,03	0,01 764	39,38
0,24	0,16 21	0,09 5315	39,71
0,11 13	0,07 5	0,04 41	39,62
0,23 1	0,15 48	3,09 102.24	39,4

III. Schwefelbestimmungen:

Angewandte Subst.	Gaben Ba SO_4	Also S	Entsprech. % S
0,243	0,34 68	0,04 762	19,6
0,1336	0,19 09	0,02 621	19,62
0,2335	0,33 42	0,04 589	19,65

Die ersten beiden Bestimmungen wurden mit Brom im Rohr ausgeführt. Die dritte nach den Angaben von Joseph Messinger[1]).

Die gewöhnliche Oxydation des Schwefels mittelst Salpetersäure im Rohr war nicht angängig, da sehr hoch erhitzt werden musste, und das Rohr leicht zerplatzte.

[1]) Berichte 21, 2914.

IV. Kohlenstoffbestimmung.

Angewandte Subst.	Gaben CO_2	Also % C
0,24	0,12 848	14,6
0,1113	0,0 58	14,21
0,144	0,07 71	14,6

V. Wasserstoffbestimmung.

Angewandte Subst.	Gaben H_2O	Also % H
0,24	0,02 59	1,2
0,1113	0,01 47	1,47
0,144	0,015 55	1,19

Theoretische Resultate:

Fluorphenolmonosulfosaures Barium verlangt
26,4 % Ba 12,33 % S 27,75 % C 1,54 % H.

Fluorphenoldisulfosaures Barium verlangt
33,66 % Ba 15,73 % S 17,69 % C 0,74 % H.

Fluorphenoltrisulfosaures Barium verlangt
37,06 % Ba 17,31 % S 12,98 % C 0,36 % H.

Aus dem fraglichen Produkt, das ich als Fluorphenolsulfosaures Barium bezeichnet habe, wurde der Vollständigkeit halber auf die oben beschriebene Weise das Natriumsalz hergestellt. Es war ein krystallwasserhaltiges schwach grünlich gefärbtes Salz von pulverigem Aussehen. Wasserfrei war es farblos.

Analyse:

1. Krystallwasserbestimmung.

0,1735 gr angew. Substanz verloren bei 220° 0,0096 gr H_2O, entsprechend 5,53 % H_2O.

2. Natriumbestimmung.

0,17254 gr angew. Subst. gaben 0,0735 gr Na_2SO_4, also 0,0238 gr Na, mithin 13,9 % Na.

Zu den Analysen aller sulfosauren Salze möchte ich noch bemerken, dass ich zu den Bestimmungen von Barium, Natrium, Schwefel und Kohlenwasserstoff stets wasserfreie Substanz angewendet habe.

Somit ist es mir nicht gelungen, die Zusammensetzung des erhaltenen Sulfonierungsproduktes festzustellen.

Ob ein Gemisch von Körpern verschiedener Sulfonierungsstufen vorliegt, ob Verunreinigungen oder eingetretene Nebenreaktionen die Differenzen der Analysen- und der theoretisch verlangten Zahlen bedingen, muss ich also dahingestellt sein lassen.

Über das Verhalten des fluormesitylensulfosauren Natriums in der Kalischmelze.

Auf Wunsch von Herrn Professor Dr. A. Töhl wurden Untersuchungen darüber angestellt, was aus der Schmelze des fluormesitylensulfosauren Natriums mit Kali entstände.

Wie im allgemeinen Teil vorliegender Arbeit angedeutet wurde, erwartete ich, dass sich Fluor-

mesitol bilden würde, entsprechend den Umsetzungsgleichungen:

$$C_6H(CH_3)_3Fl\,SO_3Na + 2\,KOH =$$
$$C_6H(CH_3)_3Fl\,O\,Na + K_2SO_3 + H_2O$$

und

$$C_6H(CH_3)_3Fl\,O\,Na + HCl =$$
$$C_6H(CH_3)_3Fl\,OH + Na\,Cl.$$

Eventuell hielt ich es auch für möglich, dass die Sulfogruppe nicht durch OH, sondern glatt durch H ersetzt werden würde, wie es gerade bei Abkömmlingen des Mesitylens beobachtet worden ist.

Die Untersuchung sollte jedoch zu einem andern Ergebnis führen.

Leider konnten nur 5—6 gr fluormesitylensulfosaures Natrium angewandt werden, da das Ausgangsmaterial, das Mesitylen, nur im beschränkten Masse zugänglich war.

Herr Privatdozent Dr. Stoermer war mir in liebenswürdiger Weise bei der Ausführung der Schmelze behilflich.

Das Ätzkali wurde im Silbertiegel zum Schmelzen gebracht und in die flüssige Masse das fluormesitylensulfosaure Natrium in kleinen Portionen eingetragen. Unter starkem Aufschäumen und Aufblähen ging die Reaktion vor sich. Während der Operation wurde die Masse in dünnflüssigem Zustande erhalten, aber nicht übermässig hoch erhitzt.

Es schieden sich nicht, wie sonst wohl bei Kali-

schmelzen beobachtet wird, zwei Schichten ab, sondern die ganze Masse blieb homogen.

Nachdem alles fluormesitylensulfosaure Natrium verarbeitet worden war, wurde noch eine Zeit lang erhitzt. Dann wurde der Inhalt des Silbertiegels mit einem Silberspatel fleissig gerührt, um ein Ansetzen der Schmelze an die Tiegelwände zu vermeiden, und der Tiegelinhalt in Wasser gelöst. Nachdem einige Verunreinigungen abfiltriert waren, wurde das Filtrat mit Salzsäure übersättigt. Eine lebhafte Entwickelung von schwefliger Säure zeigte die stattgefundene Abspaltung der Sulfogruppe an. Gleichzeitig fiel ein reichlicher, krystallinischer Niederschlag in schmutzig weissen Flocken aus.

Der Körper wurde mehrfach in Natronlauge gelöst und neuerdings durch Säure wieder ausgefällt. Es wurde nunmehr mit Wasser gut ausgewaschen, bis das Filtrat auf Silbernitrat nicht mehr reagierte.

Eine Schmelzpunktbestimmung ergab 176°, ein Teil wurde aus Alkohol umkrystallisiert und ergab genau denselben Schmelzpunkt.

Der Körper zeigt folgendes Verhalten;

1. In Alkalien löst er sich, durch Säuren wird er wieder ausgefällt.
2. Beim Eintragen in eine Lösung von kohlensaurem Natrium entsteht Aufbrausen (CO_2 entweicht).

3. Mit Eisenvitriol giebt er, auch in ganz verdünnten Lösungen, eine intensiv blaue Färbung, mit einem kleinen Stich ins Violette.

   Diese Farbe geht bei Anwesenheit von Mineralsäuren in gelb über. Auch in der Siedehitze verwandelt sich die prachtvoll blaue Färbung in ein schmutziges Gelb.

4. In Alkohol und Äther ist er sehr leicht löslich, in Wasser so gut wie unlöslich.

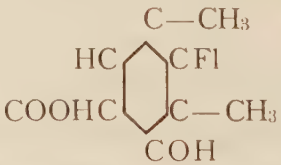
Analyse;

0,1075 gr angew. Substanz ergaben mit Kupferoxyd und Bleichromat verbrannt 0,2315 gr CO_2, entsprechend 0,063136 gr C, also 58,73 % C und 0,0475 gr H_2O, entsprechend 0,005277 gr H, also 4,91 % H.

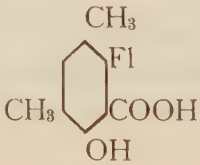
Berechnet auf $C_6H(CH_3)_2OHFlCOOH$:

58,7 % Cund 4,89% H.

Somit stellt sich das Endprodukt der Kalischmelze des fluormesitylensulfosauren Natriums als Fluoroxymesitylensäure dar, vielleicht:



doch müsste diese Substanz leicht zu esterifizieren sein. Wohl eher:



nach der Esterregel von V. Meyer (Ber. 27. 15. 86, 29. 842). Es konnte nun noch die Möglichkeit vorhanden sein, dass Fluor in der Schmelze entwichen und sich eine Dioxymesitylensäure gebildet hätte.

Da in diesem Falle die Formel 59,36 % C und 5,49 % H verlangte, so wären die gefundenen Zahlen schliesslich auch mit dieser Formel im Einklang zu bringen, wenngleich sie den Zahlen der Fluoroxymesitylensäure näher kommen.

Es möchte deshalb schwierig sein, durch die Analyse allein zu entscheiden, welche von den beiden Formeln die richtige ist. Leichter musste man durch die Analyse von Substitutionsprodukten darüber Aufschluss erhalten.

Ich versuchte daher zunächst den Äthylester der Säure darzustellen.

Es stellte sich hierbei heraus, dass der Ester sich nur sehr schwierig bildet. Weder durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Säure, noch durch stundenlanges Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Kalilauge und Jodäthyl konnte eine Esterifizierung erreicht werde n.

Schliesslich wurde die alkoholische Lösung der Säure mit der aequimolekularen Menge Kalilauge und überschüssigem Jodäthyl im zweiseitig geschlossenen Rohr auf 100° 18 Stunden lang erhitzt.

Der Alkohol und das überschüssige Jodäthyl wurde auf dem Wasserbade verjagt.

Die Lösung wurde alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wurde abgehoben

und nach dem Verdunsten desselben blieben einige Tropfen eines schwach gelblich gefärbten Öles zurück, welches als Äthylester der Säure angesprochen wurde.

Analysiert konnte der Ester nicht werden; die geringe Menge, welche ich erhalten hatte, verwandelte sich bei einem Versuch, sie im Vakuum zu destillieren, in eine braune, verharzte Schmiere.

Beim Übersättigen der mit Äther ausgeschüttelten alkoholischen Lösung mit Salzsäuren fiel noch 0,06 g der ursprünglichen Säure aus, mithin war die Esterifizierung keine vollständige gewesen.

Die Reinheit dieser Säure wurde durch eine Schmelzpunktsbestimmung kontrolliert, das Resultat war dasselbe wie oben 176°.

Fluor lässt sich nun in organischen Verbindungen immer nur schwer nachweisen, die Glasätzung versagt eigentlich immer, und die sonst so empfindliche Halogenreaktion mit Kupferoxyd in der Flamme ist für Fluor wenig empfindlich.

Deshalb wurde der Rest des Präparates (0,05 g) mit Soda vermischt in eine Sodaschmelze eingetragen. Die Schmelze wurde in verdünnter Essigsäure gelöst und mit Chlorcalcium versetzt. Es schied sich auch ein krystallinischer Niederschlag aus, der aber so winzig war, dass er weder wägbar war, noch sich qualitativ untersuchen liess.

Wenn ich also auch experimentell nicht ganz unangefochten dargethan habe, dass eine Fluor-

oxymesitylensäure vorliegt, so kann ich es jedoch auf Grund der Analyse, der oben angegebenen Eigenschaften des Körpers, die genau mit denen der Oxymesitylensäure übereinstimmen und endlich auf Grund folgender Erwägungen als höchst wahrscheinlich hinstellen.

Es kann sich nach den Resultaten der Analyse nur darum handeln, ob eine Fluoroxymesitylensäure oder eine Dioxymesitylensäure vorliegt.

Gegen die letzte Annahme spricht vor allen die Reaktion mit Eisenvitriol.

Sodann pflegt Fluor den Schmelzpunkt bezw. Siedepunkt einer Substanz erfahrungsmässig nur um wenige Grade zu verändern. Auch dieses stimmt im vorliegenden Falle. Oxymesitylensäure schmilzt bei 179°, der Schmelzpunkt der Fluoroxymesitylensäure liegt bei 176°.

Somit glaube ich mein Urteil über den vorliegenden Fall dahin zusammenfassen zu können:

In der Kalischmelze des fluormesitylensulfosauren Natriums entsteht Fluormesitylensäure.

Ich vermute, dass bei stärkerem und schnellerem Erhitzen der Kalischmelze Fluormesitol entsteht.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Töhl ausgeführt.

Ich danke Herrn Professor Dr. A. Michaelis und Herrn Professor Dr. A. Töhl auch an dieser Stelle für die mir entgegengebrachte liebenswürdige Anregung und Unterstützung.